

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2002 年 6 月 20 日 (20.06.2002)

PCT

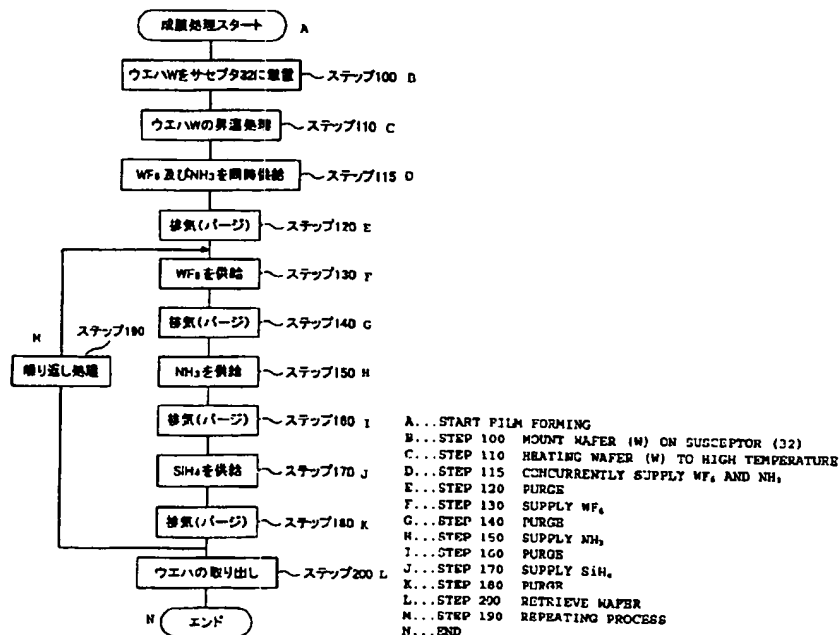
(10) 国際公開番号  
WO 02/48427 A1

- (51) 国際特許分類: C23C 16/44, H01L 21/285
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/10859
- (22) 国際出願日: 2001 年 12 月 11 日 (11.12.2001)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2000-377675  
2000 年 12 月 12 日 (12.12.2000) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東京エレクトロン株式会社 (TOKYO ELECTRON LIMITED) [JP/JP]; 〒107-8481 東京都港区赤坂五丁目3番6号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 山崎英亮 (YAMASAKI, Hideaki) [JP/JP]; 河野有美子 (KAWANO, Yumiko) [JP/JP]; 〒407-0192 山梨県韮崎市穂坂町三ツ沢650 東京エレクトロン株式会社内 Yamanashi (JP).
- (74) 代理人: 伊東忠彦 (ITO, Tadahiko); 〒150-6032 東京都渋谷区恵比寿4丁目20番3号 恵比寿ガーデンプレイスタワー32階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許

[続葉有]

(54) Title: THIN FILM FORMING METHOD AND THIN FILM FORMING DEVICE

(54) 発明の名称: 薄膜の形成方法及び薄膜の形成装置



(57) Abstract: Detection of vacuum degradation in vacuum circuit breakers has been low in detection sensitivity owing to the presence of various noises besides electric discharge. Accurate detection of vacuum degradation is made possible by detecting the continuity of electric discharge occurring between the electrode and the shield as vacuum degrades, and the duration of electric

[続葉有]



(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

discharge. It is arranged that the continuity of electric discharge is detected as a somewhat longer period of time than one cycle time of power source frequency and the duration of electric discharge is detected as a sufficiently longer period of time than one cycle time.

(57) 要約:

本発明はALD法を用いた薄膜の形成方法及び薄膜の形成装置に関し、ALD法による複数種の原料ガスを1種類ずつ複数回にわたり供給する成膜に先立ち、複数種の原料ガスを複数同時に供給する前処理を実施し、成膜におけるインキュベーションタイムの低減及びスループットの向上を図る。

## 明細書

### 薄膜の形成方法及び薄膜の形成装置

#### 5 技術分野

本発明は薄膜の形成方法及び薄膜の形成装置に係り、特に原料ガスを交互に供給することにより成膜を行なう薄膜の形成方法及び薄膜の形成装置に関する。

#### 背景技術

- 10 近年の半導体集積回路の微細化、高集積化に伴い、基板（例えば半導体基板）上に形成する絶縁膜および金属配線膜等に対しては、薄膜化、複雑な形状への被覆性の良い成膜、ウエハ全体に対し巨視的に均一な成膜、ナノメートルレベルの微視的に平滑な成膜等が望まれている。しかしながら、従来の化学的気相成長法（CVD 法）では、上記した要求の内、一部の要望を満たし切れない状況にある。

- 15 一方、これらの要望を満たす成膜方法として ALD 法 (Atomic Layer Deposition) 法が注目されている。この ALD 法は、成膜時に原料ガスを 1 種類ずつ交互に供給することで、原料ガスの反応表面への吸着を経由して原子層・分子層レベルで成膜を行ない、これらの工程を繰り返して所定の厚さの薄膜を得る方法である。

- 具体的には、第 1 の原料ガスを基板上に供給し、その吸着層を基板上に形成す  
20 る。その後、第 2 の原料ガスを基板上に供給し反応させる。この方法によれば、第 1 の原料ガスが基板に吸着した後第 2 の原料ガスと反応するため、成膜温度の低温化を図ることができる。

- また、ホールに成膜するにあたっては、従来の CVD 法で問題となっていたよ  
うな、原料ガスがホール上部で反応消費されることによる被覆性の低下を避ける  
25 こともできる。

また、吸着層の厚さは、一般に原子、分子の単層或いは多くても 2, 3 層であるが、その温度と圧力で決定され、吸着層を作るのに必要以上の原料ガスが供給されると排出されるという自己整合性を持っているので、極薄膜の厚さを制御するのに良い。また、1 回の成膜が、原子層、分子層レベルで行われるため、反応が

完全に進行し易く、膜中に不純物が残留しにくくなり、好適である。

しかしながら、上述の如く ALD 法は良好な膜特性を得られる反面、1 回の成膜が原子層、分子層レベルで行われることに由来して、総成膜時間が長時間化する問題があった。

- 5 特に、最初の数サイクル実質的に成膜しない、潜伏期間（インキュベーションタイム）があり、スループットの深刻な低下をもたらしていた。

### 発明の開示

- 10 本発明は、上述した従来技術の問題点を解決する、改良された薄膜の形成方法及び薄膜の形成装置を提供することを総括的な目的としている。

本発明のより詳細な目的は、ALD 法のインキュベーションタイムを短くして、スループットの高い薄膜の形成方法及び薄膜の形成装置を実現することである。

- 15 この目的を達成するため、本発明では、複数種の原料ガスを基板上で反応させて該基板上に薄膜を形成する薄膜の形成方法であって、前記複数種の原料ガスを複数同時に供給する工程と、該工程の実施後に、前記複数種の原料ガスを 1 種類ずつ複数回にわたり供給することにより薄膜を形成する工程とを有することを特徴とするものである。

- 20 このように、いわゆる ALD 法による複数種の原料ガスを 1 種類ずつ複数回にわたり供給する成膜に先立ち、複数種の原料ガスを複数同時に供給する前処理を実施することにより、インキュベーションタイムを短くして、スループットの向上を図ることができる。

- 25 また、上記発明において、前記複数種の原料ガスを 1 種類ずつ複数回にわたり供給する際、反応する 2 種類の原料ガスの供給の間に、真空排気或いは第 3 種のガスによる置換を行なうことが望ましい。これにより、反応する 2 種類の原料ガスの供給の間において、不要な反応が生じることを防止できる。

また、上記発明において、前記原料ガスは、 $WF_6$  ガス、 $NH_3$  ガス、 $SiH_4$  ガスであることが望ましい。これにより、基板上には  $WN_x$  の薄膜が形成される。

また、上記発明において、前記複数種の原料ガスを複数同時に供給する時間の下限は 0.1sec であり、その上限はそのガス構成において 2.0nm の厚さの成膜が

行なわれるのと同じ時間であることが望ましい。このように設定することにより、インキュベーションタイムを有効に短縮することができる。

- また本発明は、複数種の原料ガスを基板上で反応させて該基板上に薄膜を形成する薄膜の形成装置であって、前記複数種の原料ガスを複数同時に供給する手段と、前記複数種の原料ガスを1種類ずつ複数回にわたり供給することにより薄膜を形成する手段と、前記複数種の原料ガスを1種類ずつ複数回にわたり供給する際、反応する2種類の原料ガスの供給の間に、真空排気或いは第3種のガスによる置換を行なう手段とを設けたことを特徴とする。

- 上記発明に係る装置によれば、いわゆる ALD 法による複数種の原料ガスを1種類ずつ複数回にわたり供給する成膜に先立ち、複数種の原料ガスを複数同時に供給する前処理を実施することが可能となり、成膜に際し、インキュベーションタイムを短くして、スループットの向上を図ることができる。

#### 図面の簡単な説明

- 本発明の他の目的、特徴及び利点は添付の図面を参照しながら以下の詳細な説明を読むことにより一層明瞭となるであろう。

図1は、従来のALD法による成膜を実施するためのフローチャートである。

図2は、従来のALD法及び本発明による極薄膜の形成方法を実施したときの原料ガス供給サイクル数と成膜厚さの関係を示すためのグラフである。

- 図3は、本発明による極薄膜の形成方法を実施するための真空処理装置を示す概略構成図である。

図4は、本発明の一実施例による  $W_2N$  薄膜の形成方法を実施するためのフローチャートである。

- 図5は、本発明の一実施例による薄膜の形成方法を実施したときのウエハ温度と1サイクルあたりの成膜厚さの関係を示すグラフである。

図6は、本発明の一実施例による薄膜の形成方法を実施した時の  $WF_6$  ガス或いは  $NH_3$  ガスの供給量と1サイクル当たりの成膜厚さの関係を示す図である。

図7は、本発明の一実施例による薄膜の形成方法を実施するためのフローチャートである。

図 8 は、本発明の一実施例による薄膜の形成方法を実施するための真空処理装置を示す概略構成図である。

図 9 は、本発明の一実施例による TiN 薄膜の形成方法を実施するためのフローチャートである。

5

#### 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の実施例を図面に基づいて説明する。

図 3 は、本発明の一実施例である薄膜の形成方法を実施するための薄膜の形成装置（以下、真空処理装置という）を示す概略構成図である。まず、薄膜の形成方法の説明に先立ち、薄膜形成を行なうための真空処理装置について説明する。

10

この真空処理装置は、ガス供給源 10A~10C、シャワーヘッド 20、シャワーヘッドヒーター 21、チャンバ 30、チャンバヒーター 31、サセプタ 32、支持部材 33、排気管 40、バルブ 41、真空ポンプ 42、及び電源 50 等から構成されている。

15

ガス供給源 10A~10C は、シャワーヘッド 20 に設けられたガス流入口 22~24、導入通路 25、26 等を介してチャンバ 30 内にガスを供給する。即ち、ガス供給源 10A~10C は、チャンバ 30 内で半導体ウエハ W に所定の成膜処理を施すためのガスをそれぞれ供給する。具体的には、ガス供給 10A は原料ガスである  $WF_6$  ガスを供給し、ガス供給 10B は原料ガスである  $NH_3$  ガスを供給し、ガス供給 10C は原料ガスである  $SiH_4$  (シラン) ガスを供給する。

20

シャワーヘッド 20 は、チャンバ 30 の上壁中央部を貫通して設置されている。本実施例では、一体化して形成された上下 3 段のブロック体 20A、20B、20C から構成されたシャワーヘッド 20 を示している。このシャワーヘッド 20 に設けられたガス流路 25 (通路 25A、25B、25C よりなる) には、ガス供給源 10A から図示しないマスフローコントローラーなどを通じて所定の流量で  $WF_6$  ガスが供給される。

25

また、シャワーヘッド 20 に設けられたガス通路 26 (通路 26A、26B、26C よりなる) には、ガス供給源 10B、10C から図示しないマスフローコントローラー等を通じて所定の流量で  $NH_3$  ガス及び  $SiH_4$  ガスが供給される。この

際、各ガス流路 25、26 は、各ガスをチャンバ 30 内にほぼ均一に供給するよう構成されている。

この際、WF<sub>6</sub> を供給するガス流路 25 と、NH<sub>3</sub> ガス及び SiH<sub>4</sub> ガスを供給するガス流路 26 を分けた理由は、シャワーヘッド 20 内における WF<sub>6</sub> と NH<sub>3</sub> 或いは SiH<sub>4</sub> との反応を抑制するためである。更に、SiH<sub>4</sub> と NH<sub>3</sub> との反応を抑制する必要がある場合には、ガス流路 26 をさらに分割する構成としても良い。

尚、図示しないが、シャワーヘッド 20 には、前処理用および成膜用ガスを希釈する Ar や N<sub>2</sub> などの不活性ガスをチャンバ 30 内へ供給するためのガス流入口や流路も形成されており、このガス流入口はマスフローコントローラー等を介在させた上で不活性ガスのガス供給源に接続されている。

シャワーヘッドヒーター 21 は、シャワーヘッド 20 の上面に設置され、シャワーヘッド 20 の温度を制御し、シャワーヘッド 20 内を通過するガスの加温や NH<sub>4</sub>F など低蒸気圧反応副生成物のシャワーヘッド 20 への付着防止を実施している。また、チャンバ 30 は、半導体ウエハ W に所定の処理を施すための処理室である。

サセプタ 32 は、支持部材 33 により固定されて、チャンバ 30 内に設置され、図示しない搬送機構により搬入された処理対象の半導体ウエハ W を載置する。また、サセプタ 32 は、半導体ウエハ W をサセプタ 32 の中央へガイドするためのガイドリング 34 と、半導体ウエハ W の温度を制御するためのステージヒーター 35 とを内部に備えている。ステージヒーター 35 は、チャンバ 30 の外に設置した電源 50 から電力を供給される。

排気管 40 はチャンバ 30 の底部に設置され、排気ガス流量を調節するバルブ 41 を介して真空ポンプ 42 に接続されている。真空ポンプ 42 により、排気管 40 を介してチャンバ 30 内のガスを排気することにより、チャンバ 30 内を真空ポンプ 42 の排気能力と、チャンバ 30、排気管 40、バルブ 41 のコンダクタンスにより定められた到達真空度に引き切るか、あるいは、所定の圧力に維持することができる。

続いて、本発明者らが上記した真空処理装置を用いて実施した薄膜の形成方法について説明する。

本発明者らは ALD 法による成膜方法について、例えば図 1 に示すようなフローチャートに従って実行して成膜を実施し、特にその成膜初期の挙動について調査した。以下、図 1 に示す薄膜の形成処理の各処理について説明する。

(ステップ 100) 半導体ウエハ W をチャンバ 30 内に搬入し、予め所定の温度  
5 例えば 450 度に加熱したサセプタ 32 に載置する。

(ステップ 110) Ar あるいは N<sub>2</sub> の不活性ガスをシャワーヘッド 20 へ供給しつつ、チャンバ 30 を例えば 400Pa に保持排気して半導体ウエハ W にサセプタ 32 の熱を伝熱し昇温する。

(ステップ 120) ガス供給を停止して、チャンバ 30 を例えば 20Pa 以下まで  
10 真空排気する。

(ステップ 130) WF<sub>6</sub> ガスに若干の Ar、N<sub>2</sub> を混合したものをシャワーヘッド 20 へ供給しつつ、チャンバ 30 を所定の圧力に保持排気して、例えば WF<sub>6</sub> を分圧×時間=470Pa.sec となるように供給する。

(ステップ 140) ガス供給を停止して、チャンバ 30 を例えば 20Pa 以下まで  
15 真空排気する。

(ステップ 150) NH<sub>3</sub> ガスに若干の Ar、N<sub>2</sub> を混合したものをシャワーヘッド 20 へ供給しつつ、チャンバ 30 を所定の圧力に保持排気して、例えばウエハ W 上に略均等に NH<sub>3</sub> を 470Pa.sec となるように供給する。

(ステップ 160) ガス供給を停止して、チャンバ 30 を例えば 20Pa 以下まで  
20 真空排気する。

(ステップ 170) (ステップ 130) から (ステップ 160) までを所定の回数繰り返す。

上記の処理を実施することにより成膜される薄膜を調査した結果、ALD 法で窒化タングステン膜 (W<sub>2</sub>N 膜) を形成する場合には、図 2 の一点鎖線 B に示すように、成膜初期の 10 サイクルは実質的に成膜が行われないこと、即ち 10 サイクルに相当するインキュベーションタイム T が存在することがわかった。  
25

そこで、本発明者らは、このインキュベーションタイム T を低減するための前処理について種々検討を重ね、複数種の原料ガスを複数同時に供給する前処理を実施することにより、図 2 に実線 A で示すように、このインキュベーションタイ



ΔTを0として、最初の1サイクル目から成膜できることを見出した。

図4は、本発明に従って改良した薄膜の形成方法のフローチャートである。本発明では、ステップ110とステップ120の間に、ステップ115として複数種の原料ガスを複数同時に供給する前処理を実施することを特徴としている。以下、図4に示す薄膜の形成処理の各処理について説明する。尚、図4において、先に説明した図1に示した処理と同一処理については同一のステップ数を付与している。

(ステップ100) 半導体ウエハWをチャンバ30内に搬入し、予め所定の温度例えば450℃に加熱したサセプタ32に載置する。

10 (ステップ110) ArあるいはN<sub>2</sub>の不活性ガスをシャワーヘッド20へ供給しつつ、チャンバ30を例えば400Paに保持排気して半導体ウエハWにサセプタ32の熱を伝熱し昇温する。

(ステップ115) 若干のAr、N<sub>2</sub>を混合して以下の分圧に調整したWF<sub>6</sub>ガスとNH<sub>3</sub>ガスを同時に7.5sec供給することよりなる前処理を実施する。この処理  
15 時間は、この流量構成でW<sub>2</sub>N膜が1nm成膜する時間に相当している。また、この際のWF<sub>6</sub>ガスの分圧は0.2Pa、NH<sub>3</sub>ガスの分圧は102Paである。

(ステップ120) ガス供給を停止して、チャンバ30を例えば20Pa以下まで真空排気する。

(ステップ130) WF<sub>6</sub>ガスに若干のAr、N<sub>2</sub>を混合したものをシャワーヘッド20へ供給しつつ、チャンバ30を所定の圧力に保持排気して、例えばWF<sub>6</sub>  
20 を分圧×時間=470Pa.secとなるように供給する。

(ステップ140) ガス供給を停止して、チャンバ30を例えば20Pa以下まで真空排気する。

(ステップ150) NH<sub>3</sub>ガスに若干のAr、N<sub>2</sub>を混合したものをシャワーヘッド20へ供給しつつ、チャンバ30を所定の圧力に保持排気して、例えばウエハ  
25 W上に略均等にNH<sub>3</sub>を470Pa.secとなるように供給する。

(ステップ160) ガス供給を停止して、チャンバ30を例えば20Pa以下まで真空排気する。

(ステップ170) (ステップ130) から (ステップ160) までの処理を所定

の回数繰り返す。

ここで、図1に示したフローチャートによる薄膜の形成方法と、図4に示した本発明による薄膜の形成方法とを比較しつつ説明目する。

図4に示した本発明に係る薄膜の形成方法に従うことなく、図1のフローチャートに従って成膜した場合には、(ステップ130) から (ステップ160) までを30サイクル繰り返した場合、最初10サイクルは成膜せず、その後の20サイクルにおいて1サイクルあたり 0.64nm の速度で成膜したため、総膜厚としては 12.8nm となった。

一方、本発明に従って、図4のフローチャートに従って成膜した場合には、(ステップ130) から (ステップ160) までを同じく30サイクル繰り返した場合、最初の1サイクル目から成膜したため、総膜厚 20.1nm となりスループットの改善につながった。

ところで、上記した実施例においては、ALD 法により  $W_2N$  膜を形成する場合  $WF_6$  ガスと  $NH_3$  ガスの供給の間で真空排気を行なう例を示した。しかるに、本発明はこの例に限定されるものではなく、真空排気を行なう代わりに、 $WF_6$  ガスあるいは  $NH_3$  ガスを所定のガスにより押し出す、いわゆるパージ処理を実施することとしても良い。具体的には、 $WF_6$  ガス或いは  $NH_3$  ガスの供給を停止した後、例えば 500 sccm 以上の大流量の Ar,  $N_2$  等の不活性ガス或いは  $H_2$  を供給し、チャンバ30内の  $WF_6$  ガス或いは  $NH_3$  ガスを押し出すものである。

ここで、パージガスとして  $H_2$  を用いることは、特に  $W_2N$  膜を酸化させたくない場合に有効である。また、真空排気、パージ、真空排気を1つのセットとして運用しても、総成膜時間が長くなる問題はあるが、 $WF_6$  ガス、あるいは  $NH_3$  ガスの残留を除去する効果が高くなって良い。

また、上記実施例においては、ALD 法で  $W_2N$  膜を形成する条件として、ウェハ温度 370℃、1サイクルの  $WF_6$  ガス供給、 $NH_3$  ガス供給をいずれも 470Pa.sec とし、1サイクルあたりの  $W_2N$  膜の成膜量が約 0.6 から 0.7nm である例を示した。しかしながら、本発明者らが、この  $W_2N$  膜の形成方法として種々検討した結果、図5、6に示すような以下の関係を見出した。

図5は、1サイクルあたり成膜厚さのウェハ温度依存性を示している。同図に

示されるように、ウェハ温度が 300℃から 450℃の範囲では 1 サイクルあたり成膜厚さはウェハ温度によらず一定である。しかるに、ウェハ温度が 450℃を超えると、1 サイクルあたり成膜厚さが減少する現象が発生した。この 1 サイクルあたり成膜厚さがウェハ温度によらず一定な領域は、反応が原料の吸着を律速過程として進んでいることを示すものであり、制御性良く、被覆性に優れた、 $W_2N$  膜を得られる領域として好適である。

また、図 6 は、1 サイクルあたり成膜厚さの  $WF_6$  ガスあるいは  $NH_3$  ガスの供給量依存性を示しており、ウェハ温度 370℃で実験した例を示している。同図より、ガスの供給量が 200Pa.sec 以上で、1 サイクルあたり成膜厚さが飽和していることが判る。この領域は、反応が原料の吸着を律速過程として進んでいることを示すものであり、制御性良く、被覆性に優れた、 $W_2N$  膜を得られる領域として好適である。

また、上記実施例には、複数種の原料ガスを複数同時に供給する前処理（即ち、図 4 のステップ 1 1 5 の処理）の時間が 7.5sec である例を示した。しかしながら、この前処理の時間はこれに限られるものではない。

図 4 のステップ 1 1 5 で実施されるいわゆる前処理は、対象表面（ウェハの表面）を改質し、その後の ALD 法による成膜時に原料ガスを吸着しやすくする効果がある。即ち、たとえ僅かな時間でも、複数種の原料ガスを複数同時に供給してできた混合体が対象表面に到達すれば改質の効果は有るので、処理時間の下限は原料ガスの混合体が対象表面に到達するのに必要な時間として 0.1sec 以上とした。

一方、前処理時間が 2.0nm の成膜に相当する時間を超えると、この前処理によって対象表面（ウェハの表面）に膜が形成されてしまう。よって、ALD 法により形成される膜は、前処理時に形成された膜上に形成されることとなる。

この前処理時に形成される膜は、複数種の原料ガスを複数同時に供給することにより形成される膜であるため、ALD 法により形成される膜に比べ、被覆性、平滑性、膜の純度が劣る。従って、この前処理時に形成される膜は、その上部に形成される ALD 法により形成される膜に影響を与え、ALD 法により形成される膜も被覆性、平滑性、膜の純度などの特性が劣化してしまう。よって、前処理時間

が 2.0nm の成膜に相当する時間を超えることは好ましくない。

これに対し、前処理時間が 0.1sec から 2.0nm の成膜に相当する時間の範囲であれば、ALD 法における原料ガス吸着の促進効果を持ちながら、その後に ALD 法により成膜される膜の膜質へ影響を与えないので好適である。

5      また、2.0nm 以下の膜は非常に薄く、例えば SEM (走査型電子顕微鏡) 等の手段をもってしても検知できない場合がある。しかるに、前処理による効果を実現できる膜厚は、上記のように前処理を実施する時間により管理することができる。従って、直接前処理により形成される膜厚を測定することなく、単に前処理の実施時間を管理するだけの簡単な処理で、上記した所定の効果が期待できる。

10      また、上記した実施例では、ALD 法による成膜において、WF<sub>6</sub> ガスと NH<sub>3</sub> ガスを交互に供給し W<sub>2</sub>N 膜を成膜する例を示したが、本発明は、これに限られるものではなく、図 7 のフローチャートに示すように、WF<sub>6</sub> ガス、NH<sub>3</sub> ガス、SiH<sub>4</sub> ガス、をこの順に繰り返して供給しても良い。

この場合、WF<sub>6</sub> ガスと SiH<sub>4</sub> ガスの供給が隣り合うことにより、W や WSi<sub>x</sub> などが形成され、W<sub>2</sub>N 膜中にこれらが含まれる混合膜 (WN<sub>x</sub> 膜) を形成することが  
15      できる。W や WSi<sub>x</sub> は W<sub>2</sub>N に比べて比抵抗が低いため、各ガスの供給量を変化させたり供給順に変化を持たせることにより、WN<sub>x</sub> 膜中の W<sub>2</sub>N 及び WSi<sub>x</sub> の量を制御することができる。これにより、W<sub>2</sub>N 単独膜に比べて比抵抗を低くしたり、膜中に Si を含有させたりすることが可能となり、任意の特性を有した薄膜の形成が可能となる。例えば、WF<sub>6</sub>、SiH<sub>4</sub>、NH<sub>3</sub>、WF<sub>6</sub>、SiH<sub>4</sub> の順に繰  
20      り返し供給すると、WN<sub>x</sub> 膜中の W<sub>2</sub>N の比率が低減し、W と WSi<sub>x</sub> の比率が増えるので、比抵抗の低い WN<sub>x</sub> 膜を得ることができる。

また、上記した実施例では、図 3 に示す真空処理装置を用い、複数種の原料ガスを複数同時に供給する前処理時も、またその後において複数種の原料ガスを 1  
25      種類ずつ複数回にわたり供給して成膜する時 (ALD 法による成膜時) にも、シャワーヘッド 20 を通して各ガスの供給を実施した。

しかしながら、本発明はこれに限定されるものではなく、図 8 (図 3 と同一構成については同一符号を付す) に示すように、前処理時はシャワーヘッド 20 を通じてガス供給するが、ALD 法による成膜時には、シャワーヘッド 20 を介さず、

側面から各ガスをチャンバ30内に流入する構成としてもよい。

具体的な構成としては、各ガス供給源10A~10Cに接続されたガス供給配管を、配管44A~46Aと配管44B~46Bに分岐し、配管44A~46Aをシャワーヘッド20に接続すると共に、配管44B~46Bをチャンバ30の  
5 側面に配設されたノズル47~49と接続した構成とした。また、配管44A~46Aには弁装置44C~46Cを配設し、配管44B~46Bには弁装置44D~46Dを配設することにより、配管44A~46A及び配管44B~46B内を流れるガス量を制御しうる構成とした。

前処理時には、複数種の原料ガスを複数同時に供給するため、ウエハWの表面  
10 への均一な供給のためにシャワーヘッド20は必要である。よって、前処理時には弁装置44D~46Dを開弁すると共に弁装置44C~46Cを開弁し、原料ガスをすることによりシャワーヘッド20に供給する。一方、ALD法による成膜時には、弁装置44C~46Cを開弁すると共に弁装置44D~46Dを開弁し、原料ガスをチャンバ30の側面から供給する。

15 ALD法による成膜時には、原料ガスの吸着過程が成膜の律速となるため、ガス供給にノズル47~49を用いた構成としても問題ない。ガス置換の観点からは、コンダクタンスの小さいシャワーヘッド20よりも、構造の簡単なノズル47~49の方が有利である場合もあり、好適である。

尚、上記した実施例では、ALD法による成膜において、 $WF_6$ ガスと $NH_3$ ガスを交互に供給し $W_2N$ 膜を成膜する例、及び $WF_6$ ガス、 $NH_3$ ガス、 $SiH_4$ ガスを交互に供給し $WN_x$ 膜を成膜する例を主に示してきたが、本発明はこれに限られることなく、他の金属膜や、絶縁膜の成膜にも適用できることは勿論である。

以下に、 $TiCl_4$ ガスと $NH_3$ を交互に供給し、 $TiN$ を成膜する例について、図9を用いて説明する。

25 (ステップ300) 半導体ウエハWをチャンバ30内に搬入し、予め所定の温度例えば450℃に加熱したサセプタ32に載置する。

(ステップ310) Arあるいは $N_2$ をシャワーヘッド20へ供給しつつ、チャンバ30を例えば400Paに保持排気して半導体ウエハWにサセプタ32の熱を伝熱し昇温する。

(ステップ315) 若干の Ar、N<sub>2</sub>を混合して以下の分圧に調整した TiCl<sub>4</sub> ガスと NH<sub>3</sub> ガスを同時に 10sec 供給することによりなる前処理を実施する。この処理時間は、この流量構成で WN 膜が 2nm 成膜する時間に相当している。

TiCl<sub>4</sub> 分圧=23Pa, NH<sub>3</sub> 分圧=301Pa

- 5 (ステップ320) ガス供給を停止して、チャンバ30を例えば 20Pa 以下まで真空排気する。

(ステップ330) TiCl<sub>4</sub> ガスに若干の Ar、N<sub>2</sub>を混合したものをシャワーヘッド20へ供給しつつ、チャンバ30を所定の圧力に保持排気して、例えば WF<sub>6</sub> を分圧×時間=260Pa.sec となるように供給する。

- 10 (ステップ340) ガス供給を停止して、チャンバ30を例えば 20Pa 以下まで真空排気する。

(ステップ350) NH<sub>3</sub> ガスに若干の Ar、N<sub>2</sub>を混合したものをシャワーヘッド20へ供給しつつ、チャンバ30を所定の圧力に保持排気して、例えばウエハ W 上に略均等に NH<sub>3</sub> を 665Pa.sec となるように供給する。

- 15 (ステップ360) ガス供給を停止して、チャンバ30を例えば 20Pa 以下まで真空排気する。

(ステップ370) (ステップ330) から (ステップ360) までを所定の回数例えば 100 サイクル繰り返した場合、総膜厚として 14nm を得た。

また、上記した実施例に従わず、ステップ315を行なわなかった場合には、

- 20 (ステップ370) (ステップ330) から (ステップ360) までの繰り返しのにおいて、最初の 8 サイクルは成膜が見られず、100 サイクル後の膜厚として 12.8nm を得た。

- 以上、上記実施例においては、ALD 法により TiN 膜を形成する場合、TiCl<sub>4</sub> ガスと NH<sub>3</sub> の供給の間を、真空排気する例を示したが、例に縛られることなく、  
25 代わりに、TiCl<sub>4</sub> ガスあるいは NH<sub>3</sub> ガスの供給を停止した後、例えば 500sccm 以上の大流量の Ar、N<sub>2</sub>などの不活性ガスあるいは、H<sub>2</sub>を供給し、チャンバ30内の TiCl<sub>4</sub> ガスあるいは NH<sub>3</sub> ガスを押し出すいわゆるパージを実施しても良い。ここで、H<sub>2</sub>は、特に WN 膜を酸化させたくない場合に有効である。また、真空排気、パージ、真空排気を1つのセットとして運用しても、総成膜時間が長くなる

問題はあるが、 $\text{TiCl}_4$  ガス、あるいは  $\text{NH}_3$  ガスの残留を除去する効果が高くなって良い。

- 上述のように本実施例によれば、原料ガスを交互に供給することにより成膜を行なう成膜方法（ALD法）の実施前に、複数種の原料ガスを複数同時に供給する前処理を実施することにより、原料ガスを交互に供給することにより成膜を行なう薄膜形成処理のインキュベーションタイムを短くすることができ、よってスループットの高い薄膜形成を行なうことができる。
- 5

本発明は、具体的に開示された実施例に限定されるものではなく、クレームされた本発明の範囲から逸脱することなく、種々の変形例や実施例が考えられる。

## 請求の範囲

1. 複数種の原料ガスを基板上で反応させて該基板上に薄膜を形成する薄膜の形成方法であって、
- 5 前記複数種の原料ガスを複数同時に供給する工程と、  
該工程の実施後に、前記複数種の原料ガスを1種類ずつ複数回にわたり供給することにより薄膜を形成する工程と  
を有することを特徴とする薄膜の形成方法。
- 10 2. 請求項1記載の薄膜の形成方法において、  
前記複数種の原料ガスを1種類ずつ複数回にわたり供給する際、反応する2種類の原料ガスの供給の間に、真空排気或いは第3種のガスによる置換を行なうことを特徴とする薄膜の形成方法。
- 15 3. 請求項1記載の薄膜の形成方法において、  
前記原料ガスは、 $WF_6$  ガス、 $NH_3$  ガス、 $SiH_4$  ガスであることを特徴とする薄膜の形成方法。
4. 請求項2記載の薄膜の形成方法において、
- 20 前記原料ガスは、 $WF_6$  ガス、 $NH_3$  ガス、 $SiH_4$  ガスであることを特徴とする薄膜の形成方法。
5. 請求項3に記載の薄膜の形成方法において、  
前記複数種の原料ガスを複数同時に供給する時間の下限は0.1secであり、その
- 25 上限はそのガス構成において2.0nmの厚さの成膜が行なわれるのと同じ時間であることを特徴とする薄膜の形成方法。
6. 請求項4に記載の薄膜の形成方法において、  
前記複数種の原料ガスを複数同時に供給する時間の下限は0.1secであり、その



上限はそのガス構成において 2.0nm の厚さの成膜が行なわれるのと同じ時間であることを特徴とする薄膜の形成方法。

7. 複数種の原料ガスを基板上で反応させて該基板上に薄膜を形成する薄膜
- 5 の形成装置であって、
- 前記複数種の原料ガスを複数同時に供給する手段と、
- 前記複数種の原料ガスを 1 種類ずつ複数回にわたり供給することにより薄膜を形成する手段と
- 前記複数種の原料ガスを 1 種類ずつ複数回にわたり供給する際、反応する 2 種類
- 10 種の原料ガスの供給の間に、真空排気或いは第 3 種のガスによる置換を行なう手段と、
- を設けてなることを特徴とする薄膜の形成装置。

FIG. 1

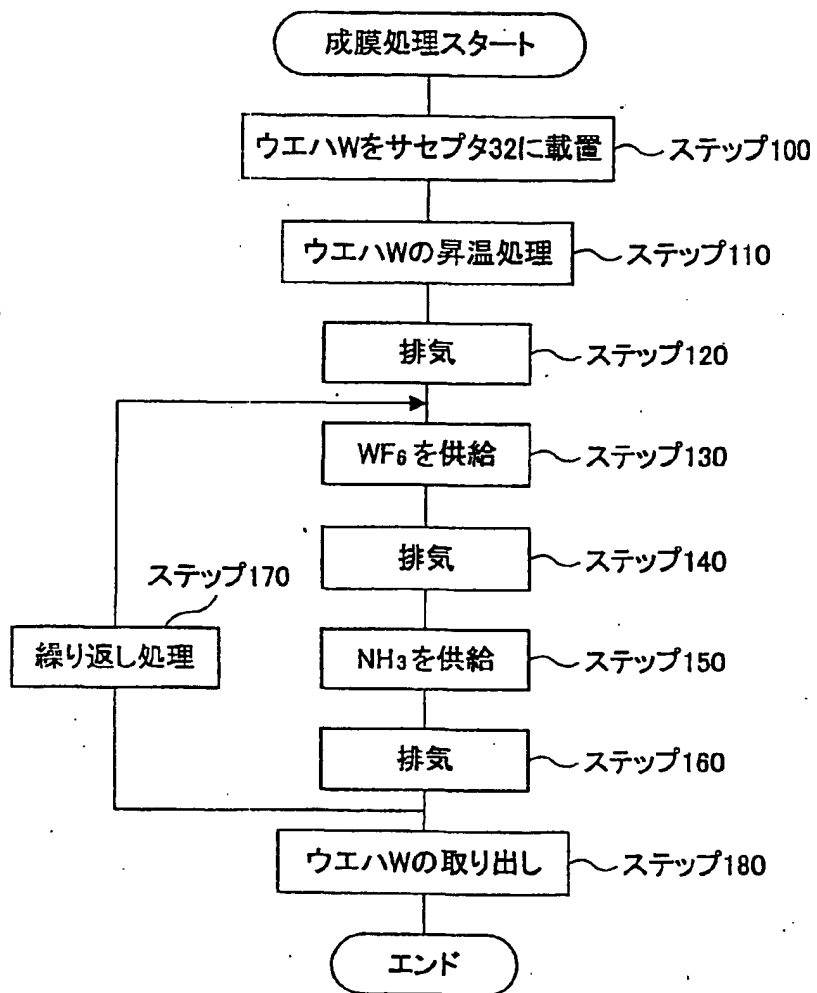


FIG. 2

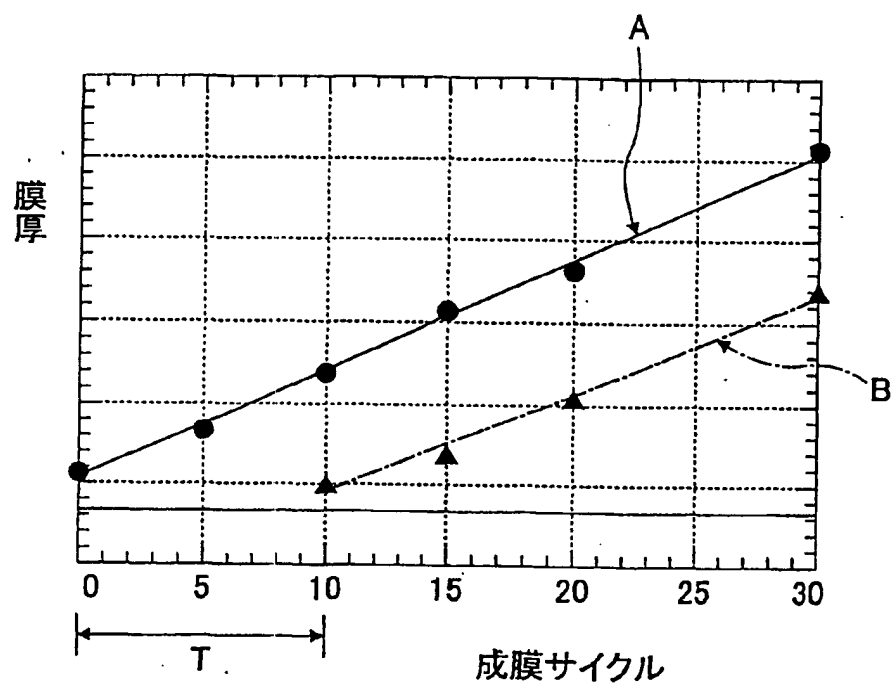




FIG. 4

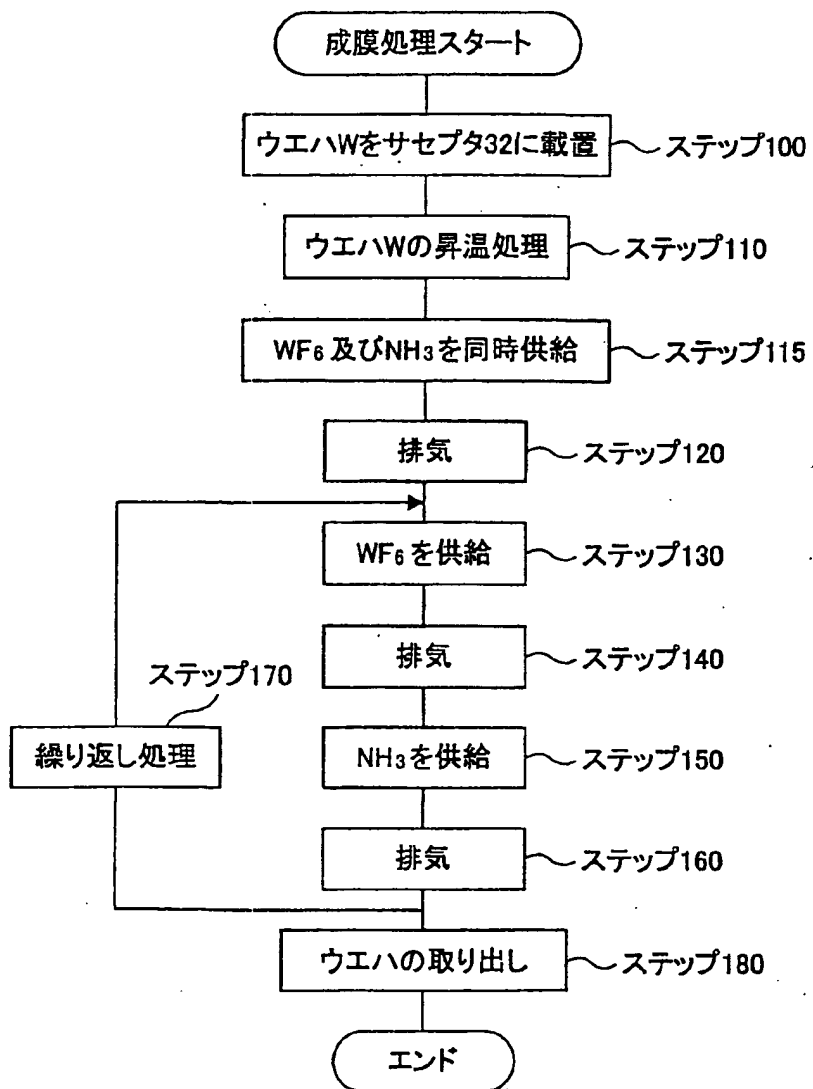


FIG. 5

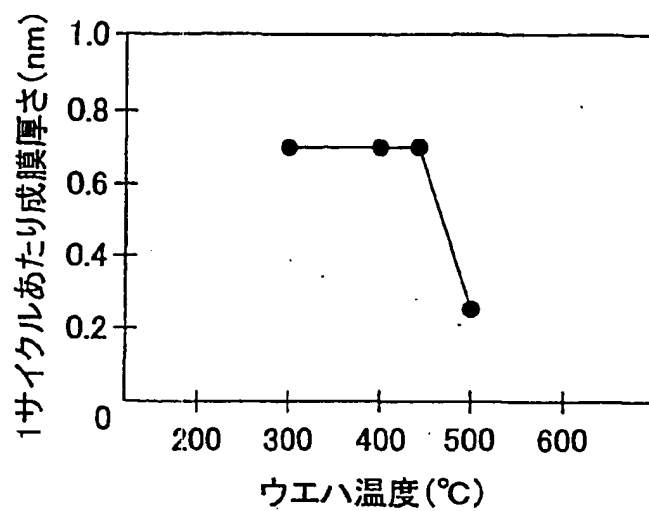


FIG. 6

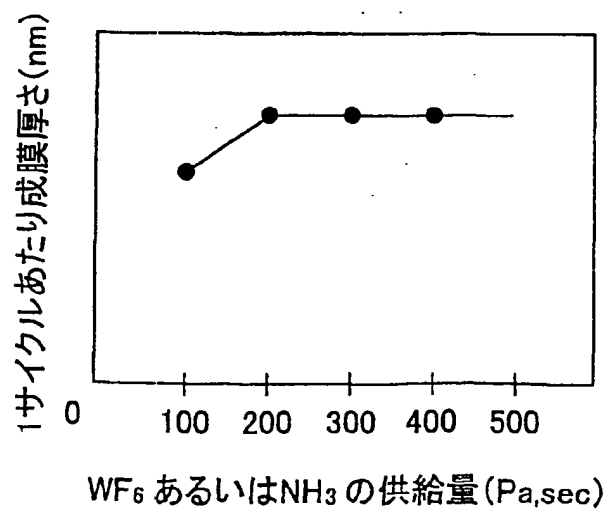


FIG. 7

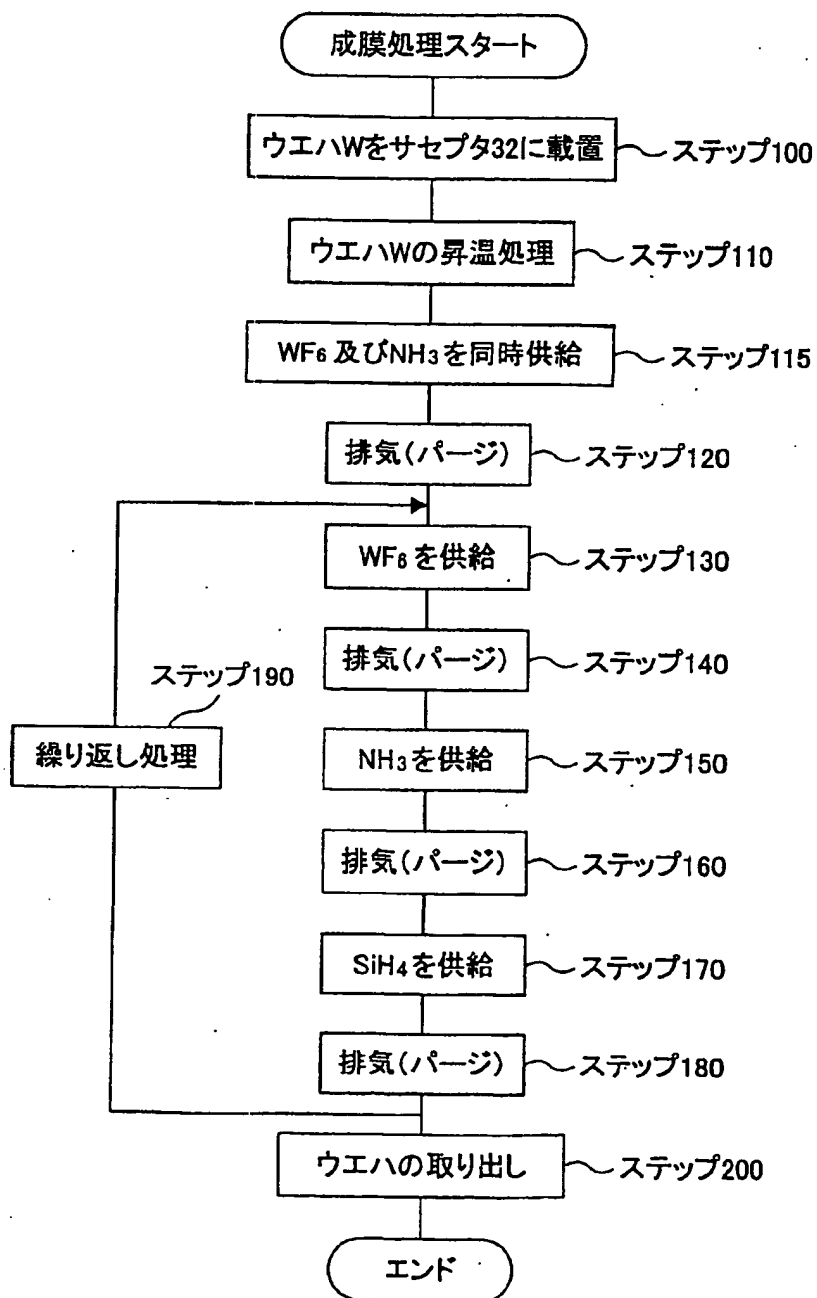


FIG. 8

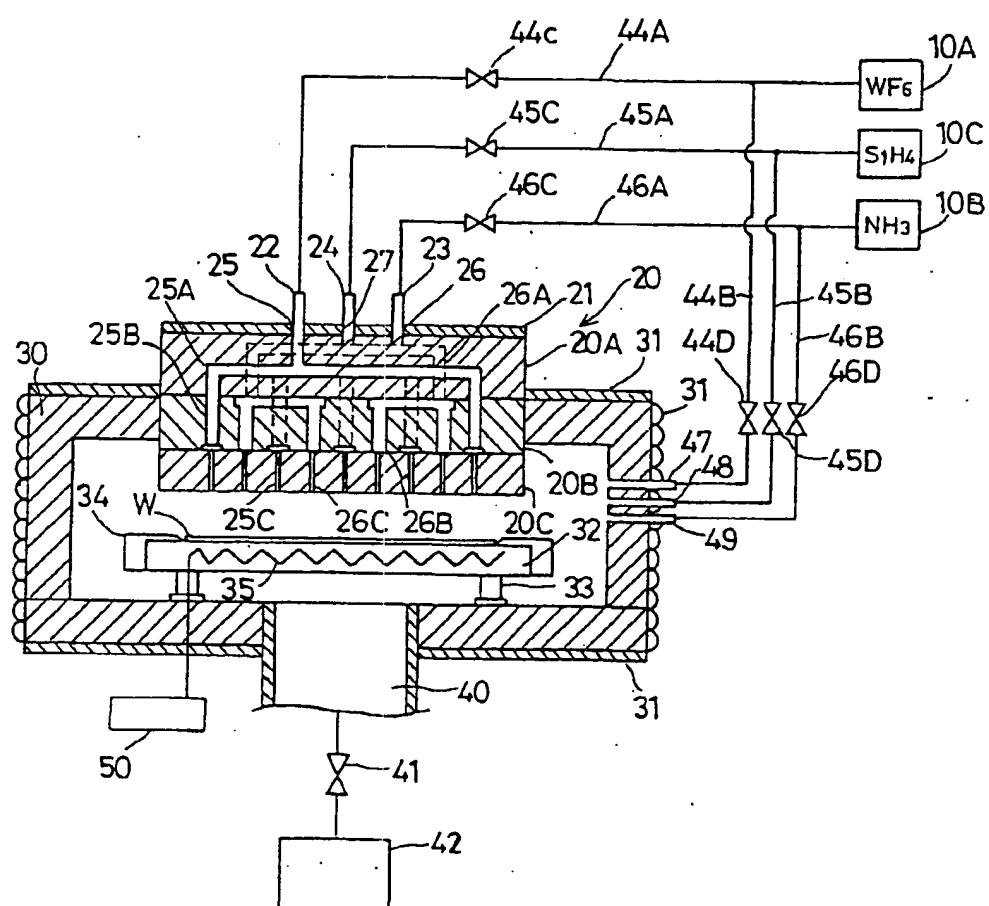
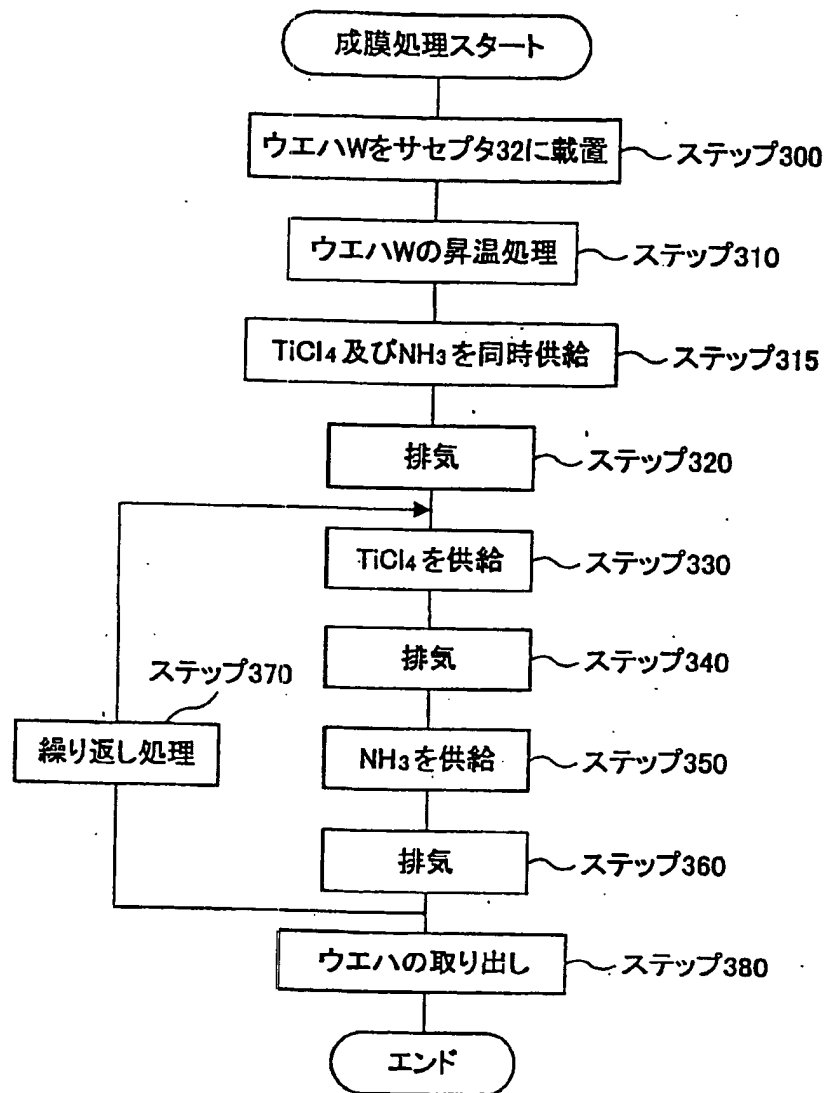




FIG. 9



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/10859

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C23C16/44, H01L21/285

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C23C16/00-56, H01L21/205, H01L21/31, H01L21/285

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JICST FILE (JOIS), WPI (DIALOG)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 11-172438, A (Samsung Electronics Co., Ltd.), 29 June, 1999 (29.06.99), Full text & KR 99029260 A & US 6197683 B1	1-7
A	JP, 2000-160342, A (Samsung Electronics Co., Ltd.), Full text & KR 2000026002 A & TW 430863 A	1-7

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

- \* Special categories of cited documents:
- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
04 March, 2002 (04.03.02)Date of mailing of the international search report  
12 March, 2002 (12.03.02)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C23C16/44, H01L21/285

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C23C16/00-56, H01L21/205, H01L21/31, H01L21/285

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2002年

日本国実用新案登録公報 1996-2002年

日本国登録実用新案公報 1994-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JICSTファイル (JOIS)、WPI (DIALOG)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 11-172438 A (三星電子株式会社) 1999.06.29, 全文, & KR 99029260 A & US 6197683 B1	1~7
A	JP 2000-160342 A (三星電子株式会社) 2000.06.13, 全文, & KR 2000026002 A & TW 430863 A	1~7

☐ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

04.03.02

国際調査報告の発送日

12.03.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

官澤 尚之



4G

9278

電話番号 03-3581-1101 内線 3416